

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЛЕТУЧИХ ФТОРИДОВ В СИСТЕМЕ ЖИДКОСТЬ-ПАР НА ОСНОВЕ ГЕКСАФТОРИДА УРАНА

В.М. Голик, И.С. Израилевич, В.М. Попков, А.П. Серветник, П.А. Чернов
Уральский электромеханический завод
624130, Новоуральск, Дзержинского, 2

Описана методика и приведены результаты определения распределения микроколичеств летучих фторидов BF_3 , SiF_4 , PF_5 , VF_5 , CrO_2F_2 , WF_6 , CHF_3 , CClF_3 и CCl_3F_3 в системе жидкость-пар на основе жидкого гексафторида урана при температуре 93°C . Определены коэффициенты разделения для бинарных смесей. Проведено сравнение с идеальными (расчетными) значениями для разбавленных растворов.

Голик Василий Михайлович - зам. начальника ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината, кандидат технических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия высокочистых веществ, атомная и атомно-абсорбционная спектрометрия и масс-спектрометрия с ИСП урановых материалов и объектов окружающей среды.

Израилевич Иосиф Семенович - ведущий инженер ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината, доктор технических наук.

Область научных интересов: физические и химические методы анализа содержания примесей, в том числе радиоактивных, в урановых материалах и объектах окружающей среды.

Попков Владимир Михайлович - инженер-химик I категории ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината.

Область научных интересов: аналитическая химия урановых материалов, анализ содержания примесей органических соединений методом инфракрасной спектрометрии.

Серветник Алексей Петрович - инженер-исследователь I категории ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината.

Область научных интересов: процессы, связанные с поведением гексафторида урана в жидкой фазе, системы пробоотбора.

Чернов Петр Андреевич - начальник ЦЗЛ приборного завода "Тензор", кандидат технических наук.

Область научных интересов: спектральный анализ, физические методы анализа материалов.

После публикаций данных о растворимости ряда нелетучих фторидов в жидком гексафториде урана [1, 2] мы получили запросы о поведении некоторых других фторидов-примесей в этой системе. Довольно подробные исследования равновесия жидкость-пар в системах с разбавленными растворами фторидов металлов в гексафториде урана были описаны в [3]. В этой работе, в частности, были определены коэффициенты разделения бинарных смесей на основе UF_6 для TeF_6 , WF_6 , MoF_6 , VF_5 , SbF_5 и TaF_5 при 74°C . Однако перечнем этих фторидов не исчерпывается список летучих фторидов, которые в аналитической практике встречаются в системах с расплавленным гексафторидом урана. Так, международно признанный стандарт ASTM, США на природный коммерческий гексафторид урана, предназначенный для обогащения - ASTM C 787-96, ограничивает содержание летучих фторидов следующих элементов: Sn, As, B, Br, Cl, Cr, Nb, P, Ru, Si, Ta, Ti, Mo, W, V и галоидоуглеводородов (фреонов). Наиболее часто встречающиеся из них: W, Mo, V, Cr, B, P, Si. Распределение фторидов этих элементов, а также некоторых фреонов в системе жидкость-пар на основе гексафторида урана при температуре 93°C представляет практический интерес при обсуждении вопроса о представительности отбора пробы из жидкой фазы гексафторида

урана при аттестации его качества.

Описываемые ниже исследования проводились нами в 1977 г., но ранее опубликованы не были.

Экспериментальная часть

Приготовление модельных смесей.

Для проведения опытов были подготовлены бинарные модельные смеси гексафторида урана и вышеперечисленных фторидов с содержанием в диапазоне $1 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ %. Исходные фториды: BF_3 , SiF_4 , VF_5 , WF_6 , MoF_6 и CrO_2F_2 получали по известным методам [4]. Каждое соединение помещали в отдельную толстостенную емкость из алюминиевого сплава $V=0,25 \text{ дм}^3$. Затем емкости присоединяли к стенду (рис. 1, позиции 1-6). Гексафторид урана, использованный для приготовления модельных смесей, отбирали из хвостов (отвалов) разделительного производства. Поэтому он практически не должен был содержать летучих примесей, имеющих молекулярную массу существенно меньшую, чем у UF_6 . Однако он был тщательно проанализирован спектральным и химическим методами, содержание примесей было менее $1 \cdot 10^{-5}$ %.

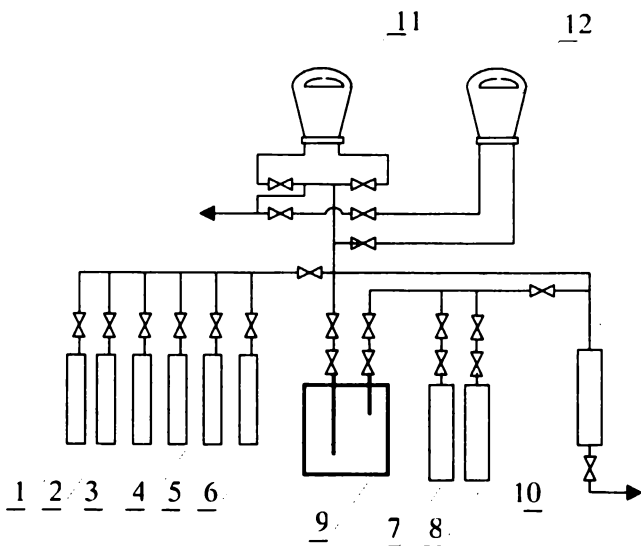


Рис. 1. Стенд для приготовления модельных смесей

Гексафторид урана помещали в емкости 7, 8 (рис. 1). Давление в системе определяли оптическими манометрами (поз. 11, 12 рис. 1) с пределами измерений 0-10 мм рт.ст. и 0-150 мм рт.ст. Для защиты форвакуумных насосов от попадания паров UF_6 откачку стенда производили через сорбционную колонку (10), заполненную гранулированным NaF .

Емкость (9) с точно известным объемом (1 дм^3) использовали в качестве дозирующей. Со-

держание летучих фторидов в модельной смеси рассчитывали по уравнению газового состояния для идеальных газов. Используя это уравнение, можно получить следующее выражение для установления давления газа в дозирующей емкости P (мм рт.ст.) при температуре $T=295^\circ\text{K}$:

$$P_i = 125 \frac{C_i \cdot M_i}{A_i},$$

где M_i - масса гексафторида урана в емкости (7) или (8);

A_i - атомный вес i -го элемента;

C_i - заданная (необходимая) концентрация анализируемого элемента, % масс.

Стенд перед составлением модельной смеси проверяли на герметичность, пассивировали гексафторидом урана, а затем газ откачивали через колонку с фтористым натрием. Каждое летучее соединение из емкостей (1-6) поочередно напускали в дозирующий объем (9) до требуемого расчетного давления, которое контролировали по оптическому манометру (11 или 12). Затем в той же последовательности перепускали фториды в емкость с гексафторидом урана (7), предварительно замороженную жидким азотом. Начинали для каждого фторида с наименьшего расчетного давления, а заканчивали составлением смеси при наибольшем давлении. Для предотвращения частичной конденсации напускаемого соединения в вентиле приемной емкости горловину ее обдували горячим воздухом или обогревали кольцевым электронагревателем.

Известно, что изучаемые фториды имеют высокую химическую активность, они энергично взаимодействуют с влагой, гидролизуются, в результате чего образуются промежуточные оксифториды. Поэтому было проведено предварительное исследование для выбора такой процедуры приготовления и использования модельных смесей, при которой была бы обеспечена устойчивость летучих фторидов. Для этого исследования был использован метод ИК-спектроскопии (применялся прибор фирмы Перкин-Элмер модели 180 с десятисантиметровой газовой кюветой, изготовленной из нержавеющей стали с окнами из KRS-5). При различных условиях пассивации определяли скорость изменения высот аналитических пиков, характеризующих содержание исследуемых фторидов в газовой фазе. Было установлено, что после предварительной пассивации кюветы гексафторидом урана и последующего напуска до давления 50 мм рт.ст. концентрация изучаемых фторидов-примесей в этой смеси не изменяется в течение длительного времени. Та-

ким образом, процедура приготовления модельных смесей должна предусматривать предварительную пассивацию всех емкостей гексафторидом урана, а напуск летучих фторидов-примесей в дозирующую емкость необходимо было проводить после напуска в нее небольшого количества

(20-30 мм рт.ст.) гексафторида урана.

Для проверки правильности составления модельных смесей были отобраны пробы и проведен их анализ спектральными и химическими методами, аналогичными изложенным в стандарте ASTM C 761 (табл. 1).

Таблица 1
Результаты проверки правильности составления модельных смесей

Элемент	Введено, % масс	Найдено, % масс	
		Спектральный анализ	Химический анализ
Вольфрам	$1 \cdot 10^{-3}$	$(1 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(9,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-4}$
Молибден	$5 \cdot 10^{-4}$	$(4,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(5,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$
Ванадий	$8 \cdot 10^{-4}$	$(6,8 \pm 0,12) \cdot 10^{-4}$	$(7,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$
Хром	$1 \cdot 10^{-3}$	$(8,7 \pm 2,4) \cdot 10^{-4}$	$(9,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-4}$
Бор	$1 \cdot 10^{-3}$	$(1,2 \pm 0,18) \cdot 10^{-3}$	$(1,0 \pm 0,08) \cdot 10^{-3}$
Кремний	$1 \cdot 10^{-2}$	$(9,5 \pm 1,3) \cdot 10^{-3}$	$(1,0 \pm 0,13) \cdot 10^{-2}$
Фосфор	$1 \cdot 10^{-2}$	$(1 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$(9,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$

Результаты, приведенные в табл. 1, являются средними значениями пяти независимо отобранных и измеренных проб.

Приготовленные вышеописанным способом модельные смеси были использованы при проведении опытов по изучению поведения микропримесей в системах жидкость-пар на основе UF_6 .

Изучение равновесия бинарных смесей в системе жидкость-пар на основе гексафторида урана.

Экспериментальная установка приведена на рис. 2.

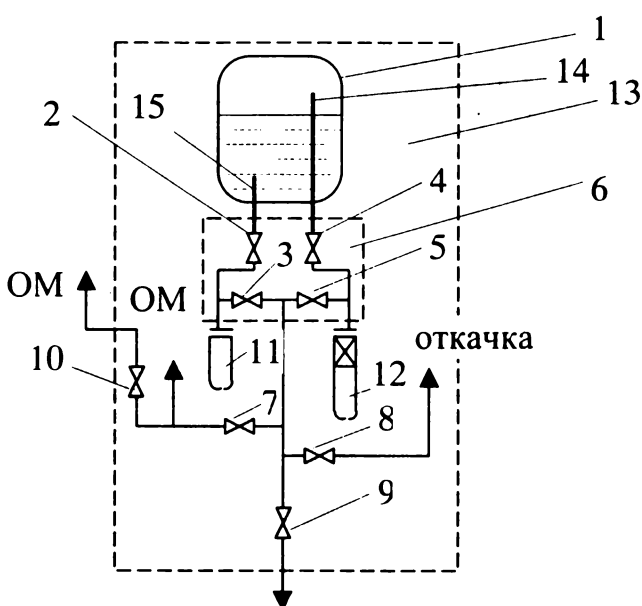


Рис. 2. Установка для определения распределения примесей фторидов в системе жидкость - пар

Парожидкостная смесь находилась в сосуде (1) объемом 1 дм³. Блок клапанов 6 (объединенные клапаны 2,3,4,5) вакуумно плотно соединен с горловиной сосуда (1). Внутри сосуда (1) на расстоянии 10 мм от дна помещена никелевая трубка (14). С помощью этой трубки через клапан (4) производился отбор паровой фазы во фторопластовый пробоотборник-гидролизатор (12). Жидкую фазу отбирали из нижней части сосуда (1) через клапан (2) в пробоотборник (11) из прозрачного фторопласта-4МБ. В системе были использованы только никелевые коммуникации. Все клапаны были сильфонные, с никелевым сильфоном. Для измерения давления паров над жидким гексафторидом урана использовался специальный мановакуумметр МВМ (коррозионно-стойкое исполнение), а остаточного давления - оптический манометр ОМ-10. Емкости и вся система были размещены в термостатированном боксе (13), снабженном электронагревателем и вентилятором. Постоянная температура $(93 \pm 0,5)^\circ C$ поддерживалась автоматически.

Для исследования равновесного состояния в системе было важно, чтобы при отборе проб из жидкой и паровой фазы не было значительного изменения соотношения объема жидкость-пар. Использование сосуда объемом 1 дм³, заполненного на 90% жидким гексафторидом урана (масса около 3 кг), и отбор небольших проб из жидкой фазы (7-8 г) и паровой фазы (1 г) обеспечивали практическое постоянство этого соотношения в течение всего опыта.

Для определения содержания фреонов -13, -

23 и -113 методом ИК-спектроскопии отбор газовых проб из жидкой и паровой фаз производился непосредственно в многоходовую газовую кювету с длиной оптического пути 1 м и объемом 3,5 дм³. Количество гексафторида урана в кювете контролировали по давлению.

Результаты и обсуждение

Экспериментальные данные по изучению состава паровой и жидкой фаз приведены в табл.2 и 3.

Таблица 2

Введенные и найденные количества элементов летучих фторидов в паровой и жидкой фазах

Элемент	Введено		Фаза	Найдено			
	Относительное количество, % масс	Абсолютное количество, мг		Относительное количество, % масс	Абсолютное количество, мг	Суммарное количество (п + ж), мг	Относительное количество от общего введенного, % масс
Бор	$1 \cdot 10^{-3}$	19,3	п	$7 \cdot 10^{-2}$	4,7	18,2	24,6
			ж	$7 \cdot 10^{-4}$	13,5		70,0
Кремний	$1 \cdot 10^{-2}$	193	п	$5,5 \cdot 10^{-1}$	37	172	19,0
			ж	$7 \cdot 10^{-3}$	135		70,0
Фосфор	$1 \cdot 10^{-2}$	193	п	$5 \cdot 10^{-1}$	33,5	149,5	17,4
			ж	$6 \cdot 10^{-3}$	116		60,0
Ванадий	$8 \cdot 10^{-4}$	15,3	п	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,09	14,62	0,6
			ж	$7,6 \cdot 10^{-4}$	14,53		94,0
Хром	$1 \cdot 10^{-3}$	19,3	п	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,073	17,39	0,4
			ж	$9 \cdot 10^{-4}$	17,32		90,0
Молибден	$5 \cdot 10^{-4}$	9,6	п	$8,3 \cdot 10^{-4}$	0,055	9,25	0,6
			ж	$4,8 \cdot 10^{-4}$	9,2		96,0
Вольфрам	$1 \cdot 10^{-3}$	19,3	п	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,14	18,14	0,7
			ж	$9,4 \cdot 10^{-4}$	18,0		93,0

Таблица 3

Введенные и найденные количества фреонов в паровой и жидкой фазах

	Введено		Фаза	Найдено			
	Относительное количество, % масс	Абсолютное количество, мг		Относительное количество, % масс	Абсолютное количество, мг	Суммарное количество (п + ж), мг	Относительное количество от общего введенного, % масс
Фреон-13 (CIF ₃)	$3,3 \cdot 10^{-3}$	14,5	п	$1,2 \cdot 10^{-1}$	6	14,9	40
			ж	$2 \cdot 10^{-3}$	8,9		60
Фреон-23 (CHF ₃)	$6,5 \cdot 10^{-3}$	29,2	п	$2,9 \cdot 10^{-1}$	14,2	28,4	48,5
			ж	$3,2 \cdot 10^{-3}$	14,2		48,5
Фреон-113 (C ₂ Cl ₃ F ₃)	$1,7 \cdot 10^{-2}$	48,0	п	$7,6 \cdot 10^{-3}$	0,37	46,37	0,8
			ж	$1,0 \cdot 10^{-2}$	46,0		96,2

Из приведенных в табл. 2, 3 данных следует, что абсолютное количество бора, кремния и фосфора, а также фреона-13 и фреона-23 в жидкой фазе примерно в 3-5 раз больше, чем в паровой, хотя их относительные количества в паровой фазе во много раз превышают содержание в жидкой

фазе. Что касается молибдена, вольфрама, хрома, ванадия и фреона-113, то относительные количества в паровой фазе всего лишь примерно в 2 раза превышают их концентрации в жидкой фазе, в то время как абсолютные количества, найденные в жидкой фазе, в десятки раз выше, чем в

паровой. Такое поведение летучих фторидов вполне коррелирует с давлением их паров.

Действительно, примеси таких соединений, как WF_6 , MoF_6 , VF_5 , CrO_2F_2 , фреон-113, давление пара которых не очень сильно отличается от давления паров UF_6 , и PF_5 , BF_3 , SiF_4 , фреон-13, фреон-23, у которых давление пара при 93°C в десятки раз превышает давление пара UF_6 , по-разному концентрируются в паровой фазе. Однако при заполнении емкости, из которой отбирается проба, на 90% общая масса микропримесей в жидкой фазе для MoF_6 , WF_6 , VF_5 , CrO_2F_2 , фреона-113 составляет 90-96%, для BF_3 , PF_5 , SiF_4 , фреона-13 - 60-70%. Лишь для фреона-23 оно составляет ~ 50%.

Суммарно найденное количество (пар + жидкость) почти для всех примесей немного ниже введенного (на 4-10 %), кроме фосфора, для которого небаланс составляет 23%. Возникновение потерь, вероятно, можно объяснить следующими

причинами: потерями при приготовлении модельных смесей, при отборе и гидролизе, а также возможными погрешностями анализа.

Экспериментальные данные (табл.2,3) позволяют рассчитать коэффициенты разделения бинарных систем на основе UF_6 . Коэффициент разделения α рассчитывается по известному соотношению

$$\alpha = \frac{N^n}{1 - N^n} : \frac{N^c}{1 - N^c},$$

где N^n и N^c - массовая доля примесей в паровой и жидкой фазах соответственно. Для нашего случая N^n и N^c много меньше 1, поэтому выражение для α принимает вид

$$\alpha = \frac{N^n}{N^c}.$$

Значения α приведены в табл. 4.

Таблица 4

Коэффициенты разделения бинарных систем на основе гексафторида урана

Разбавленный раствор	Коэффициент разделения α			
	Экспериментальный $\alpha_{\text{эксп.}}$ $t = 93^\circ$	Идеальный $\alpha_{\text{расч.}}$ $t = 93^\circ$	Экспериментальный $\alpha_{\text{эксп.}}$ $t = 74^\circ\text{C [3]}$	Идеальный $\alpha_{\text{расч.}}$ $t = 74^\circ\text{C [3]}$
WF_6 в UF_6	$2,2 \pm 0,2$	2,68	$1,39 \pm 0,01$	2,86
MoF_6 в UF_6	$1,7 \pm 0,2$	1,63	$1,22 \pm 0,01$	1,73
VF_5 в UF_6	$1,8 \pm 0,2$	1,68	$1,28 \pm 0,01$	1,86
Фреон-13 в UF_6	60 ± 5	45	-	-
Фреон-23 в UF_6	90 ± 5	69	-	-
BF_3 в UF_6	100 ± 10	-	-	-
SiF_4 в UF_6	90 ± 10	-	-	-
PF_5 в UF_6	80 ± 10	-	-	-
CrO_2F_2 в UF_6	$1,2 \pm 0,2$	-	-	-
Фреон-113 в UF_6	$0,7 \pm 0,1$	-	-	-

Идеальный (расчетный) коэффициент разделения рассчитывался на основании закона Рауля-Генри для предельно разбавленных растворов:

$$\alpha_{\text{расч.}} = \frac{P_i}{P_{\text{UF}_6}},$$

где P_i - давление насыщенных паров при 93°C растворенного соединения и UF_6 .

Для P_i использовались данные, приведенные в [5]. Как следует из представленных в табл. 4 дан-

ных, значения $\alpha_{\text{эксп.}}$, определенные в данной работе, несколько ближе к значениям $\alpha_{\text{расч.}}$, чем в работе [3] (и те, и другие определялись в области концентраций $(1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4})$ %).

Полученные результаты, по-видимому, позволяют утверждать, что взаимодействие между молекулами гексафторида урана и фторидами летучих примесей в изучаемом диапазоне концентраций примесей в жидкой фазе обусловлено ван-дер-ваальсовскими силами межмолекулярного взаимодействия и промежуточных соединений не образуется.

Очень высокие значения α для BF_3 , PF_5 и SiF_4 могут привести к большим погрешностям анализа при определенных условиях пробоотбора. Расчетные оценки и прямые эксперименты показали, что если пробоотборный баллон, в который отбирается гексафторид урана из транспортно-го контейнера, заполняется только на 50 % своего объема, то для микропримесей, имеющих коэффициент распределения 60-100, в пробе жидкого гексафторида при последующем лабораторном пробоотборе будет найдено всего 40-60 % от

их истинного содержания. При заполнении пробоотборного баллона на 90% погрешность анализа будет находиться в пределах 10-20%.

Для микропримесей со значениями $\alpha < 2.6$ погрешность определения содержания при заполнении пробоотборного баллона на 50% не превысит 5%.

Аналогичные погрешности будут иметь место и в случае неполного заполнения дозатора лабораторной установки пробоотбора (расфасовки проб) жидкого гексафторида урана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сапрыгин А.В., Голик В.М., Израилевич И.С. и др. // Радиохимия, 1996. Т.38, вып.6. С.499.
2. Сапрыгин А.В., Агеев Н.И., Голик В.М. и др.// Радиохимия, 1996. Т.38, вып.6. С. 503.
3. Прусаков В.Н., Ежов В.К., Ефремов Е.А.// Атомная энергия, 1976. Т.41, вып.2. С.98.
4. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1956.
5. Моравский А.Г., Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчета). СПб.: Химия, 1996.

* * * * *